

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-229899  
(43)Date of publication of application : 22.08.2000

(51)Int.Cl. C07C 37/20  
B01J 31/10  
C07C 39/16  
// C07B 61/00

(21)Application number : 11-031292

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 09.02.1999

(72)Inventor : SARUWATARI TETSUYA

(54) PRODUCTION OF BISPHENOL A

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for producing bisphenol A having stable hue and discoloration resistance at high temperature.

SOLUTION: Bisphenol A is produced by reacting phenol with acetone using an acid-type ion exchange resin (a) as a catalyst and an alkylmercaptan as a cocatalyst. In the above process, the unreacted acetone, by-produced water and alkylmercaptan are removed from the reaction mixture by distillation and the obtained bottom liquid is brought into contact with an acid-type ion exchange resin (b).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-229899  
(P2000-229899A)

(43) 公開日 平成12年8月22日 (2000.8.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 7 C 37/20		C 0 7 C 37/20	4 H 0 0 6
B 0 1 J 31/10		B 0 1 J 31/10	X 4 H 0 3 9
C 0 7 C 39/16		C 0 7 C 39/16	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平11-31292	(71) 出願人	000183657 出光石油化学株式会社 東京都港区芝五丁目6番1号
(22) 出願日	平成11年2月9日 (1999.2.9)	(72) 発明者	發渡 鉄也 山口県徳山市新宮町1番1号
		(74) 代理人	100081765 弁理士 東平 正道
		Fターム(参考)	4H006 AA02 AC25 AD11 AD17 BA52 BA72 DA64 FC52 FE13 4H039 CA11 CD10 CD30 CF30

(54) 【発明の名称】 ビスフェノールAの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 色相が高温において安定で着色しないビスフェノールAの製造法を提供する。

【解決手段】 酸型イオン交換樹脂aを触媒とし、アルキルメルカプタンを助触媒とし、フェノールとアセトンを反応させてビスフェノールAを製造する方法において、反応後の混合物から未反応アセトン、副生水及びアルキルメルカプタンを蒸留除去した残液を、酸型イオン交換樹脂bと接触させるビスフェノールAの製造方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸型イオン交換樹脂aを触媒とし、アルキルメルカプタンを助触媒とし、フェノールとアセトンとを反応させてビスフェノールAを製造する方法において、反応後の混合物から未反応アセトン、副生水及びアルキルメルカプタンを蒸留除去した残液を、酸型イオン交換樹脂bと接触させることを特徴するビスフェノールAの製造方法。

【請求項2】 酸型イオン交換樹脂a及び／又はbが、スルホン酸型陽イオン交換樹脂である請求項1記載のビスフェノールAの製造方法。

【請求項3】 アルキルメルカプタンが、エチルメルカプタンである請求項1又は2に記載のビスフェノールAの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、色相が安定なビスフェノールAの製造方法に関する。ビスフェノールはポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、ポリアリレート樹脂等の原料として有用である。

【0002】

【従来の技術】ビスフェノールA〔2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン〕は、ポリカーボネート樹脂やポリアリレート樹脂などのエンジニアリングプラスチック、あるいはエポキシ樹脂などの原料として重要な化合物であることが知られており、近年その需要はますます増大する傾向にある。特に、ポリカーボネート樹脂の原料として用いる場合、色相が高温において安定で着色しないことが要求されている。

【0003】このビスフェノールAは、酸性触媒及びアルキルメルカプタンなどの硫黄化合物の助触媒の存在下、過剰のフェノールとアセトンとを縮合させることにより製造されることは知られている。この方法において、アルキルメルカプタンは反応系で種々の有機硫黄化合物に形態を変え、後処理工程に微量であるが混入してきて、それが製品のビスフェノールAの着色につながることも知られている。従来よりビスフェノールAの色相の改善を目的にいろいろな試みがなされているが、メルカプタン由来の副生物である有機硫黄化合物を効率よく減少させることによる色相の改善方法は未だ見いだされていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記観点からなされたもので、色相が高温において安定で着色しないビスフェノールAの製造方法を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は鋭意研究の結果、反応後の混合物から未反応アセトン、副生水及び助触媒のアルキルメルカプタンを蒸留除去した残液を、酸

型イオン交換樹脂と接触させることによりメルカプタン由来の副生物である有機硫黄化合物が減少することを見出し、本発明を完成したものである。

【0006】すなわち、本発明は、酸型イオン交換樹脂aを触媒とし、アルキルメルカプタンを助触媒とし、フェノールとアセトンとを反応させてビスフェノールAを製造する方法において、反応後の混合物から未反応アセトン、副生水及びアルキルメルカプタンを蒸留除去した残液を、酸型イオン交換樹脂bと接触させることを特徴するビスフェノールAの製造方法を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について詳細に説明する。まず、ビスフェノールAの従来の製造方法の工程の概要について説明する。

工程1（反応工程）

ビスフェノールAは、触媒として酸型イオン交換樹脂aを、助触媒としてアルキルメルカプタンを使用し、過剰のフェノールとアセトンとを反応させることにより合成される。触媒の酸型イオン交換樹脂aとしては、一般にスルホン酸型陽イオン交換樹脂が好適に用いられ、例えばスルホン化スチレン・ジビニルベンゼンコポリマー、スルホン化架橋スチレンポリマー、フェノールホルムアルデヒドスルホン酸樹脂、ベンゼンホルムアルデヒドスルホン酸樹脂などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0008】助触媒のアルキルメルカプタンとして、炭素数1～10のアルキル基のメルカプタンが好適であり、例えばメチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、オクチルメルカプタン、シクロヘキシルメルカプタンなどを挙げることができる。これらの中で、エチルメルカプタンが特に好ましい。なお、これらのアルキルメルカプタンは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0009】この反応における反応方法は、特に限定されないが、固定床連続反応や回分式反応が望ましい。固定床連続反応を実施する場合には、液時空間速度(LHSV)は、通常0.2～30hr<sup>-1</sup>、好ましくは0.5～6hr<sup>-1</sup>の範囲で選ばれる。その他の反応条件については、反応温度60～100℃、フェノール／アセトン(モル比)6～13、アセトン／メルカプタン(モル比)13～25の範囲で選ばれる。反応混合物中には、ビスフェノールAの他に、未反応フェノール、未反応アセトン、触媒、副生水、アルキルメルカプタン、及び有機硫黄化合物、着色物質等の副生物を含んでいる。

【0010】

工程(2)（副生水、未反応原料の回収工程）

次に、工程(1)で得られた反応混合物は、回分式反応のとき、触媒はろ過により除去される。残りは減圧蒸留により、未反応アセトン、副生水及びアルキルメルカプタン等が塔頂より除去され、塔底よりビスフェノールA

及びフェノール等を含む液状混合物が得られる。固定床反応器で反応させた場合、脱触媒の必要はない。減圧蒸留の条件は、圧力50～600 Torr、温度70～180℃の範囲で実施され、この場合、未反応フェノールが共沸し、その一部は塔頂より系外へ除かれる。

#### 工程(3) (ビスフェノールAの濃縮工程)

反応混合物から上記のような物質を除いた塔底液は、フェノールは減圧蒸留により留去され、ビスフェノールAは濃縮される。この濃縮残液が次の晶析原料となる。濃縮条件については特に制限はないが、通常温度100～170℃、圧力40～500 Torrの条件で行われる。温度が100℃より低いと高真空が必要となり、170℃より高いと次の晶析工程で余分な除熱が必要となる。また、濃縮残液のビスフェノールAの濃度は20～50重量%、好ましくは20～40重量%の範囲である。この濃度が20重量%未満であるとビスフェノールAの回収率が低く、50重量%を超えると晶析後のスラリーの移送が困難となる。

#### 【0011】工程(4) (晶析工程)

工程(3)で得られた濃縮残液は、40～70℃まで冷却され、ビスフェノールAとフェノールとの付加物(以下、フェノールアダクトと略称する)が晶析し、スラリー状になる。冷却は、外部熱交換器や晶析機に加えられ、水の蒸発による除熱によって行われる。次に、スラリー状の濃縮残液は、濾過、遠心分離等によりフェノールアダクトと反応副生物を含む晶析母液に分離される。この晶析母液は、直接又は一部反応器へリサイクルしたり、一部又は全部をアルカリ分解しフェノールとイソプロペニルフェノールとして回収する。また、一部又は全部を異性化して晶析原料にリサイクルすることもできる(特開平6-321834号公報参照)。

#### 工程(5) (フェノールアダクトの加熱溶融工程)

工程(4)で得られたビスフェノールAとフェノールとの1:1アダクトの結晶は100～160℃で加熱溶融され、液状混合物になる。

#### 【0012】

#### 工程(6) (ビスフェノールAの回収工程)

工程(5)で得られた液状混合物から、減圧蒸留によってフェノールを除去し、ビスフェノールAが回収される。減圧蒸留の条件は、圧力10～100 Torr、温度150～190℃の範囲である。更に、スチームストリップングにより残存するフェノールを除去する方法も知られている。

#### 工程(7) (ビスフェノールAの造粒工程)

工程(6)で得られた溶融状態のビスフェノールAは、スプレードライヤー等の造粒装置により液滴にされ、冷却固化されて製品となる。液滴は、噴霧、散布等により作られ、窒素や空気等によって冷却される。

【0013】次に、本発明の方法について詳細に説明する。本発明は、反応後の混合物から未反応アセトン、副

生水及び助触媒のアルキルメルカプタンを蒸留除去した残液を、酸型イオン交換樹脂bと接触させることを特徴するものである。すなわち、上記の工程(2)と工程(3)の間において、工程(2)からの塔底液を酸型イオン交換樹脂bと接触させるものである。

#### 【0014】酸型イオン交換樹脂bとしては、工程

(1)の触媒として使用される酸型イオン交換樹脂aの記載と同様なものを使用することができ、酸型イオン交換樹脂aと同じものを使用してもよいし、異なったものを使用してもよい。酸型イオン交換樹脂bとの接触は、固定床によるものが望ましい。接触温度については、60～100℃の範囲が好ましい。60℃未満であるとフェノール相が固化することがあり、また、100℃を超えるとイオン交換樹脂の劣化が大きくなる場合があり好ましくない。さらに好ましくは65～95℃の範囲である。液空間速度(LHSV)は、通常0.5～50 Hr<sup>-1</sup>、好ましくは1～10 Hr<sup>-1</sup>の範囲で選ばれる。

【0015】工程(2)からの塔底液には、アルキルメルカプタンが0～20重量ppm、その他の有機硫黄化合物が30～150重量ppm含まれ、酸型イオン交換樹脂bと接触させることにより、その他の有機硫黄化合物を減少させることができ、製品のビスフェノールAの色相改善につながる。

#### 【0016】

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、これらの実施例になんら制限されるものではない。

【実施例1】内径20mm、高さ1,500mmの充填層式の反応器にスルホン酸型陽イオン交換樹脂(三菱化学(株)製、ダイヤイオン-104H)を充填した。反応温度80℃に保ち、反応器入口より、フェノール、アセトン及びエチルメルカプタンを、フェノール/アセトン(モル比)=10、アセトン/メルカプタン(モル比)=20、LHSV=1 Hr<sup>-1</sup>の条件で流通させ、反応を行った。アセトン転化率75%に落ち着いたところで、反応混合物から圧力500 Torr、温度172℃にて未反応アセトン、副生水及び一部の過剰フェノールを留去した。その塔底液中には、エチルメルカプタン10重量ppm、その他の有機硫黄化合物107重量ppmが含まれていた。その塔底液を、内径20mm、高さ1,500mmの充填層式の反応器に充填したスルホン酸型陽イオン交換樹脂(三菱化学(株)製、ダイヤイオン-104H)と温度80℃、LHSV=3 Hr<sup>-1</sup>で接触させた。その接触させた液(以下、接触液という。)には、エチルメルカプタン81重量ppm、その他の有機硫黄化合物22重量ppmが含まれていた。次いで、その接触液を、圧力118 Torr、温度134℃にて過剰フェノールを留去し、ビスフェノールA濃度を40重量%に濃縮した。この濃縮液を43℃に冷却してフェノールアダクトを晶析し、次いで固液分離した。フェノ

ールアダクトは、圧力30 Torr、温度170℃にてフェノールを除去しビスフェノールAを得た。得られたビスフェノールAの色相評価は、空気雰囲気下で220℃、30分間加熱し、目視によりAPHA標準液を用いて行った。その結果10 APHAで良好であった。

【0017】〔比較例1〕実施例1において、反応後の混合物から未反応アセトン、副生水及び一部の過剰フェノールを除去した塔底液をスルホン酸型陽イオン交換樹脂と接触させなかったこと以外は同様にビスフェノール

Aを製造した。生成したビスフェノールAの色相は20 APHAであった。

【0018】

【発明の効果】本発明によれば、反応後の混合物から未反応アセトン、副生水及び助触媒のアルキルメルカプタンを蒸留除去した残液を、酸型イオン交換樹脂と接触させることにより、色相が高温において安定で着色しないビスフェノールAを製造することができる。

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-229899

(43)Date of publication of application : -22.08.2000

(51)Int.Cl.

C07C 37/20  
B01J 31/10  
C07C 39/16  
// C07B 61/00

(21)Application number : 11-031292

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 09.02.1999

(72)Inventor : SARUWATARI TETSUYA

## (54) PRODUCTION OF BISPHENOL A

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for producing bisphenol A having stable hue and discoloration resistance at high temperature.

SOLUTION: Bisphenol A is produced by reacting phenol with acetone using an acid-type ion exchange resin (a) as a catalyst and an alkylmercaptan as a cocatalyst. In the above process, the unreacted acetone, by-produced water and alkylmercaptan are removed from the reaction mixture by distillation and the obtained bottom liquid is brought into contact with an acid-type ion exchange resin (b).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture method of bisphenol A which makes a catalyst acid type ion-exchange-resin a, makes alkyl mercaptan a co-catalyst, and carries out the feature of contacting the residual liquor which carried out distillation removal of unreacted acetone and byproduction water and the alkyl mercaptan to acid type ion-exchange-resin b from the mixture after a reaction in the method of making a phenol and an acetone reacting and manufacturing bisphenol A.

[Claim 2] The manufacture method of bisphenol A according to claim 1 that acid type ion-exchange-resin a and/or b are sulfonic-acid type cation exchange resins.

[Claim 3] The manufacture method of bisphenol A according to claim 1 or 2 that alkyl mercaptan is ethyl mercaptan.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the manufacture method of bisphenol A with a stable hue. The bisphenol is useful as raw materials, such as polycarbonate resin, an epoxy resin, and a polyarylate resin.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is known that bisphenol A [2 and 2-screw (4'-hydroxyphenyl) propane] is a compound important as raw materials, such as engineering plastics, such as polycarbonate resin and a polyarylate resin, or an epoxy resin, and the need tends to grow increasingly in recent years. When using as a raw material of polycarbonate resin especially, for a hue to be stable in an elevated temperature and not to color is demanded.

[0003] Being manufactured by making a superfluous phenol and a superfluous acetone condense is known for this bisphenol A under existence of the co-catalyst of sulfur compounds, such as an acid catalyst and alkyl mercaptan. In this method, it is also known that alkyl mercaptan changes a gestalt into organosulfur compounds various by the system of reaction, it will mix it in a tail end process although it is a minute amount, and it will lead to coloring of bisphenol A of a product. Although various attempts are made for the purpose of the improvement of the hue of bisphenol A from before, the improvement method of the hue by decreasing efficiently the organosulfur compound which is a by-product of the mercaptan origin is not yet found out.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention was made from the above-mentioned viewpoint, and aims at offering the manufacture method of bisphenol A which a hue is stable in an elevated temperature and is not colored.

[0005]

[Means for Solving the Problem] Wholeheartedly, as a result of research, by contacting the residual liquor which carried out distillation removal of the alkyl mercaptan of unreacted acetone and byproduction water and a co-catalyst from the mixture after a reaction on acid type ion exchange resin, this invention person used to find out that the organosulfur compound which is a by-product of the mercaptan origin decreases, and used to complete this invention.

[0006] That is, this invention makes a catalyst acid type ion-exchange-resin a, makes alkyl mercaptan a co-catalyst, and offers the manufacture method of bisphenol A which carries out the feature of contacting the residual liquor which carried out distillation removal of the unreacted acetone from mixture, byproduction water, and alkyl mercaptan after a reaction in the method of making a phenol and an acetone reacting and manufacturing bisphenol A to acid type ion-exchange-resin b.

[0007]

[Embodiments of the Invention] Below, this invention is explained in detail. First, the outline of the process of the conventional manufacture method of bisphenol A is explained.

Process 1 (reaction process) bisphenol A uses acid type ion-exchange-resin a as a catalyst, and uses alkyl mercaptan as a co-catalyst, and it is compounded by making a superfluous phenol and a superfluous acetone react. As acid type ion-exchange-resin [ of a catalyst ] a, generally a sulfonic-acid type cation exchange resin is used suitably, for example, a sulfonation styrene divinylbenzene copolymer, sulfonation bridge formation styrene polymer, phenol formaldehyde-sulfonic acid type resin, benzene formaldehyde-sulfonic acid type resin, etc. are mentioned. These may be used independently and may be used combining two or more sorts.

[0008] As alkyl mercaptan of a co-catalyst, the mercaptan of the alkyl group of carbon numbers 1-10 is suitable, for example, can mention a methyl mercaptan, ethyl mercaptan, a propyl mercaptan, an octyl mercaptan, a cyclohexyl mercaptan, etc. In these, especially ethyl mercaptan is desirable. In addition, these alkyl mercaptan may be used independently and may be used combining two or more sorts.

[0009] Although especially the reaction method in this reaction is not limited, a fixed-bed successive reaction and its batch-process reaction are desirable. the case where a fixed-bed successive reaction is carried out -- liquid hourly space velocity (LHSV) -- usually -- 0.2-30Hr-1 -- it is preferably chosen in 0.5-6Hr-1 About other reaction conditions, it is chosen in the range of the reaction temperature of 60-100 degrees C, the phenol/acetones 6-13 (mole ratio), and the acetone/mercaptans 13-25 (mole ratio). In reaction mixture, by-products other than bisphenol A, such as an unreacted phenol, an unreacted acetone, a catalyst, byproduction water, alkyl mercaptan and an organosulfur compound, and coloring matter, are included.

[0010]

A catalyst is removed for the reaction mixture obtained at the process (2) (byproduction water, recovery process of an unreacted



raw material), next the process (1) by filtration at the time of a batch-process reaction. The liquefied mixture in which unreacted acetone and byproduction water, alkyl mercaptan, etc. are removed from the overhead by vacuum distillation, and the remainder contains bisphenol A, a phenol, etc. from a bottom is obtained. When it is made to react by the fixed bed reactor, there is no need for \*\*\*\*\*. The conditions of vacuum distillation are carried out in a pressure 50 - 600Torr, and the range with a temperature of 70-180 degrees C, an unreacted phenol carries out azeotropy in this case, and the part is removed from the overhead out of a system.

A phenol is distilled off for the bottom excluding the above matter from process (3) (concentration process of bisphenol A) reaction mixture by vacuum distillation, and bisphenol A is condensed. This concentration residual liquor serves as the following crystallization raw material. About concentration conditions, especially a limit is usually performed on condition that the temperature of 100-170 degrees C, a pressure 40 - 500Torr, although there is nothing. When a low and a high vacuum are needed from 100 degrees C and temperature is higher than 170 degrees C, excessive cooling is needed at the following crystallization process. Moreover, the concentration of bisphenol A of a concentration residual liquor is 20 - 40% of the weight of a range preferably 20 to 50% of the weight. If the recovery of bisphenol A is low in this concentration being less than 20 % of the weight and it exceeds 50 % of the weight, the transfer of the slurry after crystallization will become difficult.

[0011] It is cooled to 40-70 degrees C, and the addition product (it is hereafter called a phenol adduct for short) of bisphenol A and a phenol carries out crystallization of the concentration residual liquor obtained at the process (4) (crystallization process) process (3), and it becomes slurry-like. Cooling is performed by cooling by evaporation of the water added to an external heat exchanger or a crystallization machine. Next, a slurry-like concentration residual liquor is divided into the crystallization mother liquor which contains a phenol adduct and a reaction by-product by filtration, centrifugal separation, etc. this crystallization mother liquor -- direct -- or a part is recycled to a reactor, or the alkalinity solution of a part or all is carried out, and it collects as a phenol and an isopropenyl phenol. Moreover, a part or all can be isomerized and it can also recycle in a crystallization raw material (refer to JP,6-321834,A).

Heating melting of the crystal of 1:1 adducts of the bisphenol A and the phenol which were obtained at the process (5) (heating melting process of phenol adduct) process (4) is carried out at 100-160 degrees C, and it becomes liquefied mixture.

[0012]

By vacuum distillation, a phenol is removed and bisphenol A is collected from the liquefied mixture obtained at the process (6) (recovery process of bisphenol A) process (5). The conditions of vacuum distillation are a pressure 10 - 100Torr, and the range of 150-190-degree C temperature. Furthermore, the method of removing the phenol which remains by steam stripping is also learned.

Bisphenol A of the melting state acquired at the process (7) (granulation process of bisphenol A) process (6) is made a drop by granulators, such as a spray dryer, and cooling solidification is carried out and it serves as a product. A drop is made by spraying, spraying, etc. and is cooled by nitrogen, air, etc.

[0013] Next, the method of this invention is explained in detail. this invention carries out the feature of contacting the residual liquor which carried out distillation removal of the alkyl mercaptan of unreacted acetone and byproduction water and a co-catalyst from the mixture after a reaction to acid type ion-exchange-resin b. That is, the bottom from a process (2) is contacted to acid type ion-exchange-resin b between above-mentioned processes (2) (3).

[0014] The thing same as acid type ion-exchange-resin b as the publication of acid type ion-exchange-resin a used as a catalyst of a process (1) can be used, the same thing as acid type ion-exchange-resin a may be used, and a different thing may be used. As for the contact to acid type ion-exchange-resin b, what is depended on the fixed bed is desirable. About contact temperature, the range of 60-100 degrees C is desirable. If a phenol phase may solidify when it is less than 60 degrees C, and it exceeds 100 degrees C, degradation of ion exchange resin becomes large and is not desirable. It is the range of 65-95 degrees C still more preferably. liquid space velocity (LHSV) -- usually -- 0.5-50Hr-1 -- it is preferably chosen in 1-10Hr-1

[0015] From a process (2) to a bottom, the organosulfur compound of the 0 - 20 weight ppm and others can decrease other organosulfur compounds by making 30 - 150 weight ppm \*\* rareness and acid type ion-exchange-resin b contact, and alkyl mercaptan leads to the hue improvement of bisphenol A of a product at it.

[0016]

[Example] Next, although an example explains this invention concretely, it is not restricted to these examples at all.

[Example 1] The reactor of a packed bed formula with a bore [ of 20mm ] and a height of 1,500mm was filled up with the sulfonic-acid type cation exchange resin (the Mitsubishi Chemical make, diamond ion-104H). It maintained at the reaction temperature of 80 degrees C, and reacted from the reactor entrance by circulating a phenol, an acetone, and ethyl mercaptan on condition that a phenol / acetone (mole ratio) =10, an acetone / mercaptan (mole ratio) =20, and LHSV=1Hr-1. Pressure 500Torr was distilled off out of reaction mixture in the place which settled in 75% of acetone invert ratios, and unreacted acetone and byproduction water and a part of superfluous phenols were distilled off at the temperature of 172 degrees C. In the bottom, the ethyl mercaptan 10 weight ppm and the other organosulfur-compound 107 weights ppm were contained. The bottom was contacted by the bore of 20mm, the sulfonic-acid type cation exchange resin (the Mitsubishi Chemical make, diamond ion-104H) with which the reactor of a packed bed formula with a height of 1,500mm was filled up and temperature of 80 degrees C, and LHSV=3Hr-1. The ethyl mercaptan 81 weight ppm and the other organosulfur-compound 22 weights ppm were contained in the contacted liquid (henceforth contact liquid). Subsequently, the superfluous phenol was distilled off for the contact liquid at pressure 118Torr and the temperature of 134 degrees C, and the bisphenol A concentration was condensed to 40% of the weight. This concentration liquid was cooled at 43 degrees C, crystallization of the phenol adduct was carried out and, subsequently it

was detached by solid-liquid. The phenol adduct removed the phenol at pressure 30Torr and the temperature of 170 degrees C, and obtained bisphenol A. Under air atmosphere, 220 degrees C, hue evaluation of obtained bisphenol A was heated for 30 minutes, and viewing performed it using the APHA standard solution. As a result, it was good at 10APHA.

[0017] [Example 1 of comparison] In the example 1, bisphenol A was similarly manufactured except having not contacted the bottom which removed unreacted acetone and byproduction water and a part of superfluous phenols from the mixture after a reaction to a sulfonic-acid type cation exchange resin. The hues of generated bisphenol A were 20APHA(s).

[0018]  
[Effect of the Invention] According to this invention, bisphenol A which a hue is stable in an elevated temperature and is not colored can be manufactured by contacting the residual liquor which carried out distillation removal of the alkyl mercaptan of unreacted acetone and byproduction water and a co-catalyst from the mixture after a reaction on acid type ion exchange resin.

---

[Translation done.]